

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-165111

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|--------|-----|--------|
| C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 Z | | | |
| 21/082 | K | | | |
| H 0 1 M 4/58 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-302515

(22) 出願日 平成6年(1994)12月6日

(71) 出願人 390014535
新技術事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 593178018
橋詰 賢一
群馬県北群馬郡吉岡町漆原396-7

(72) 発明者 橋詰 賢一
群馬県北群馬郡吉岡町漆原396-7

(72) 発明者 筒井 美穂
静岡県沼津市根古屋105-58

(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

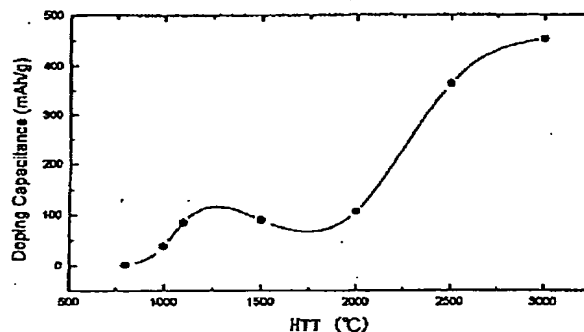
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素原子含有炭素材料の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 含窒素有機化合物をモノマー成分として電気化学的に重合し、得られた重合物を炭素前駆体として加熱処理する。

【効果】 二次電池電極材料、触媒等のホスト材として有用なアクセプター性等の特性を有する新しい炭素材が実現される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含窒素有機化合物をモノマー成分として電気化学的に重合し、得られた重合物を炭素前駆体として加熱処理することを特徴とする窒素原子含有炭素材料の製造方法。

【請求項 2】 含窒素有機化合物が含窒素複素環化合物である請求項 1 の窒素原子含有炭素材料の製造方法。

【請求項 3】 含窒素複素環化合物がピロールもしくはその誘導体である請求項 2 の窒素原子含有炭素材料の製造方法。

【請求項 4】 加熱処理の際の温度を 600℃以上 2500℃以下とする請求項 1 の窒素原子含有炭素材料の製造方法。

【請求項 5】 加熱処理の際の温度を 2500℃以上 3200℃以下とする請求項 1 の窒素原子含有炭素材料の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれかの方法による金属イオン吸蔵性の窒素原子含有炭素材料の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 5 のいずれかの方法により得られる金属イオン吸蔵性の窒素原子含有炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、窒素原子含有炭素材料の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、二次電池電極材料、触媒等のポスト材料や、吸着剤等として有用な、新しい窒素原子含有炭素材料の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、有機物原料を熱分解したのち、さらに加熱処理して炭素化することによって炭素材料を製造する方法が知られており、黒鉛構造を展開させることで、その特性を改良することが様々な観点より検討されてもいる。炭素材料は、その軽さや耐熱性、導電性、高い熱伝導率、低い熱膨張率等の基本的な性質を持つために、これまでに幅広い用途に用いられており、そしてさらに多方面からの要請に応えるための材料開発が進められている。

【0003】特に、近年になって、このような炭素材料の特徴を、他の物質、他の材料と組み合わせることによって、さらに発展させようとする試みが注目されている。このような試みの一つとして、炭素材料の新しい化合物化の試みがある。この化合物化は、他の物質のドーピング、さらに他の物質を含有させて化合物とすることによって、炭素材料の物性の幅をさらに広げようとするものである。

【0004】現在、このような炭素材料は、特徴のある導電性物質としての応用や、展開への分子、イオン種等のインターカレーションによる新しい反応触媒や吸着剤として、さらには二次電池電極材料として注目されてい

る。しかしながら、これまでの技術においては、炭素材料を形成するための基本的骨格構造にまで他の原子を組み込んだ試みはほとんど知られておらず、この点においての化合物化の試みにもおのずと限界があった。このため、ドーピングや展開インターカレーション以外の方法として、炭素材料の新しい化合物化による新しい機能物性の展開のための方策が望まれていた。

【0005】この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、炭素材料の新しい展開を可能とするものとして、窒素原子を含有する炭素材料の製造を可能とする方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、含窒素有機化合物をモノマー成分として電気化学的に重合し、得られた重合物を炭素前駆体として加熱処理することを特徴とする窒素原子含有炭素材料の製造方法を提供する。そしてまた、この発明は、上記の製造方法において、含窒素有機化合物が含窒素複素環化合物であることや、含窒素複素環化合物がピロールであること、加熱処理の温度を 600℃以上 2500℃以下、もしくは、2500℃以上 3200℃以下とすること等をその態様とし、さらには、金属イオン吸蔵性の窒素原子含有炭素材料をも提供する。

【0007】

【作用】この発明においては、含窒素有機化合物を使用し、これを電解重合し、次いで熱処理するとの工程を採用することで、窒素原子の化合物化による新しい炭素材料を提供し、そのことによる新しい物性発現と応用の展開を可能とする。この場合原料とする含窒素有機化合物としては、脂肪族、脂環族、芳香族あるいは複素環化合物として窒素原子もしくはその官能基を持つものの適宜なものが採用されるが、なかでも、窒素原子を環構成原子とする複素環化合物が有用なものとして例示される。すなわち、ピロール、イミダゾール、ピリジン、ピペリジン、トリアゾール、テトラゾール等、含窒素環状有機化合物の適宜なものをを用いることができる。たとえば図 1 は、ピロールを用いた場合のポリマー生成過程及びその後の熱処理による架橋構造の生成過程を例示したものであつて、電解重合によってこのようなポリマーの生成反応が進行し、得られたポリマーを加熱処理することによって図に示したような架橋度の高い重合物が得られることになる。そして、この架橋は、加熱処理によってさらに進行し、炭素材料への転換が促されることになる。

【0008】電解重合反応は、支持電解質、たとえば四級アンモニウム塩、オニウム塩、ホスホニウム塩等の溶液中で実施することができる。支持電解質としての代表例は、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩としての、テトラエチルアンモニウムテトラフロボレート等を示すことができ、適宜な溶媒によってその溶液として使用する。溶液には、アセトニトリル、DMF、DM

SO、DMAA、THF、ピリジン、あるいは水、アルコール等が用いられる。

【0009】この電解重合によって、重合物が生成される。次に、この発明では、得られた含窒素環状有機化合物の重合物を熱処理する。この熱処理においては、通常、 N_2 、Ar、He等の不活性ガス中または真空中において、 600°C 以上 2500°C 以下の高温に加熱して熱処理する。その際の昇温速度は、 $5\sim 50^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度とするのが好ましい。あるいはまた、 2500°C 以上 3200°C 以下に加熱処理する。

【0010】加熱処理の温度は、前駆体としての重合物の性質や構造、さらには所要の炭素材料の物性を考慮して決めることができる。得られたこの発明の含窒素原子炭素材料は、二次電池電極材料、金属イオン吸蔵性の吸着材や触媒等のホスト材料等として有用なものとなる。この発明をさらに詳しく説明するため、以下に実施例を示す。もちろん、この発明は、以下の例によって限定されるものではない。

【0011】

【実施例】ピロール10mMおよびテトラエチルアンモニウムテトラフロボレート0.1Mを含有するアセトニトリル溶液を電解液とし、白金シート（幅10×長さ50×厚み0.1mm）を電極として4cmだけ電解液に浸漬し、8mAの電流密度で90分間電解重合を行い、ピロールポリマーを得た。そして、このポリマーを加熱して炭素化し、炭素材料を得た。

【0012】図2は、熱処理温度を変化させ、それぞれの場合の生成された炭素材料についての粉末X線回折スペクトルをピレン（ 3000°C ）の場合と対比しつつ示したものである。この図2より、 600°C 以上の熱処理

により、特に 2000°C 以上において、炭素の $d002$ に相当するピークが明瞭に示されることがわかる。図3は、ラマンスペクトルを示したものである。加熱温度の上昇とともに、炭素についての 1350cm^{-1} および 1580cm^{-1} の二本のピークが明瞭になることがわかる。炭素材料の生成が確認される。

【0013】また、図4は、加熱処理の温度と、生成された炭素材料のN/C（原子比）との相関を示したものである。そして、図5は、加熱処理の温度と、生成された炭素材料のリチウムイオン吸蔵能力を示したものである。 2000°C 、特に 2500°C 以上の加熱温度によって生成された炭素材料の吸蔵能が飛躍的に増大していることがわかる。

【0014】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、二次電池電極材料、触媒等のホスト材として有用なアクセプター性等の優れた特性を有する新しい炭素材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】ピロールポリマー生成過程を例示した反応工程図である。

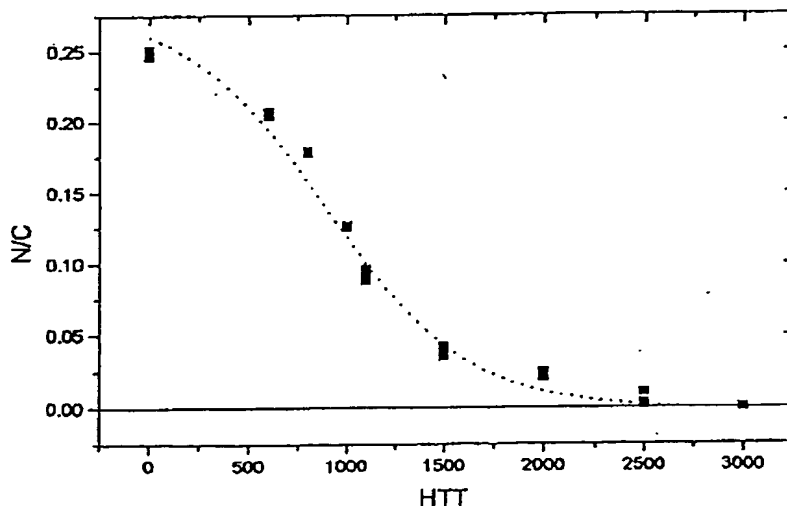
【図2】実施例としての粉末X線回折スペクトル図である。

【図3】実施例としてのラマンスペクトル図である。

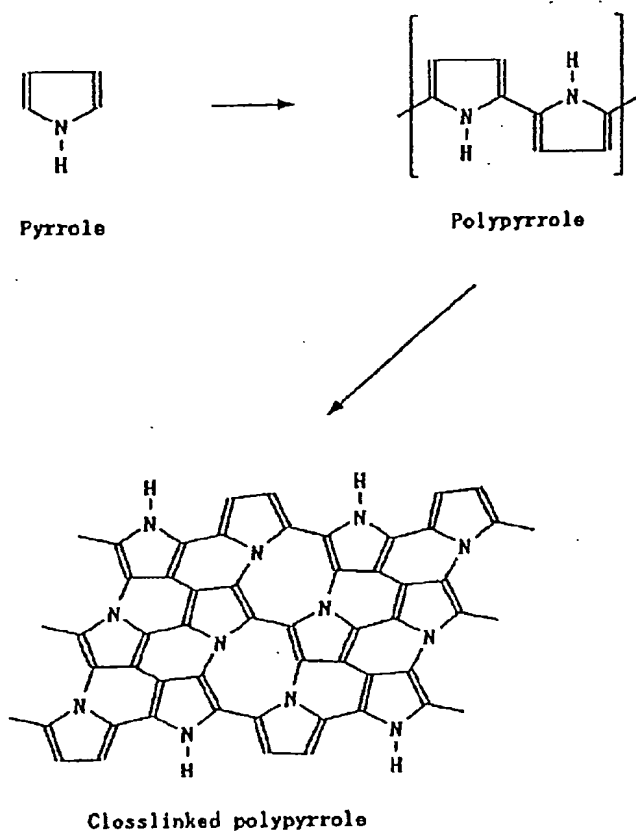
【図4】実施例としての熱処理温度変化によって、炭素材料中に含まれる窒素原子と炭素原子の割合の変化を示す関係図である。

【図5】実施例としてのリチウムイオンの吸蔵能を例示した図である。

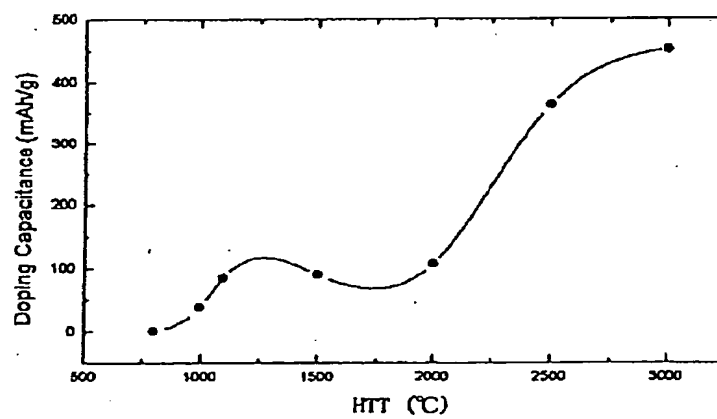
【図4】



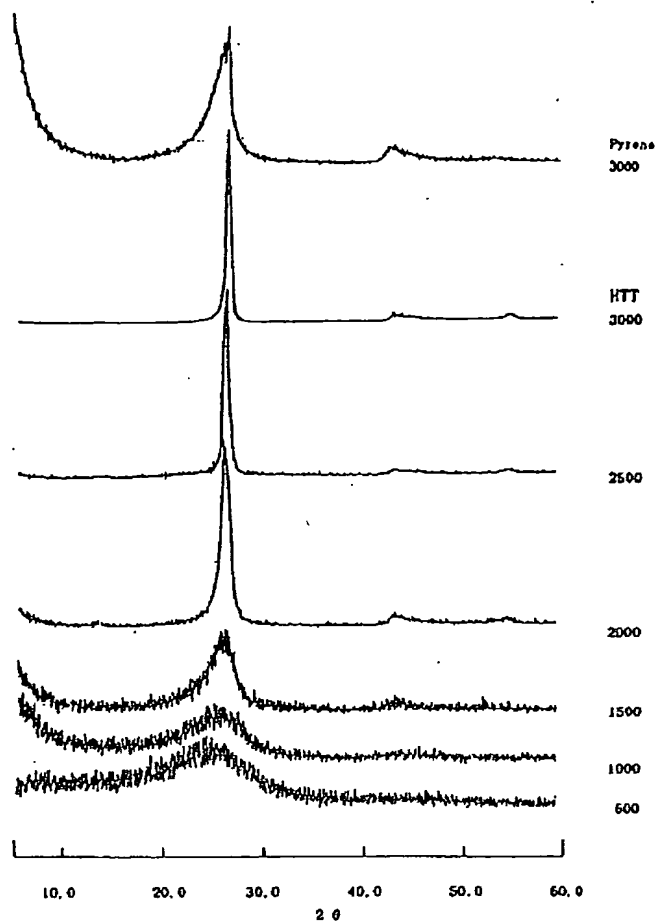
【図 1】



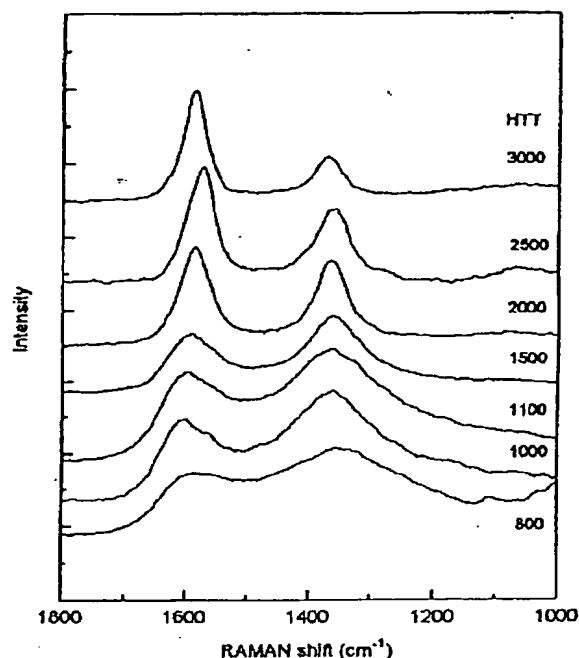
【図 5】



【図 2】



【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 12 月 11 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、窒素原子含有炭素材料の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、二次電池電極材料、触媒等のホスト材料や、吸着剤等として有用な、新しい窒素原子含有炭素材料の製造方法に関するものである。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】電解重合反応は、支持電解質、たとえば四級アンモニウム塩、オニウム塩、ホスホニウム塩等の溶液中で実施することができる。支持電解質としての代

表例は、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩としての、テトラエチルアンモニウムテトラフロボレート等を示すことができ、適宜な溶媒によってその溶液として使用する。溶液には、アセトニトリル、DMF、DM SO、DMAA、THF、ピリジン、あるいは水、アルコール等が用いられる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【実施例】ピロール 10 mM およびテトラエチルアンモニウムテトラフロボレート 0.1 M を含有するアセトニトリル溶液を電解液とし、白金シート（幅 10 × 長さ 50 × 厚み 0.1 mm）を電極として 4 cm だけ電解液に浸漬し、8 mA の電流密度で 90 分間電解重合を行い、ピロールポリマーを得た。そして、このポリマーを加熱して炭素化し、炭素材料を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 金子 友彦
静岡県沼津市平沼803 東海大学職員住宅
502

(72)発明者 大谷 杉郎
群馬県桐生市菱町黒川2010